

Ⓢ



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Ⓢ Veröffentlichungsnummer:
Ⓢ Publication number:
Ⓢ Numéro de publication:

0 651 734

Internationale Anmeldung veröffentlicht durch die
Weltorganisation für geistiges Eigentum unter der Nummer:

WO 94/20448 (art.158 des EPf).

International application published by the World
Intellectual Property Organisation under number:

WO 94/20448 (art.158 of the EPC).

Demande internationale publiée par l'Organisation
Mondiale de la Propriété sous le numéro:

WO 94/20448 (art.158 de la CBE).

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C07C 59/105, 51/235, 51/215	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/20448 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. September 1994 (15.09.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00695 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. März 1994 (08.03.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 07 388.3 10. März 1993 (10.03.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): VEREIN DER ZUCKERINDUSTRIE [DE/DE]; Am Hofgarten 8, D-53113 Bonn (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KUNZ, Markwart [DE/DE]; Koetherberg 6, D-38104 Braunschweig (DE). PUKR, Hanjo [DE/DE]; Am Platz 16, D-38110 Braunschweig (DE). RECKER, Carla [DE/DE]; Kastanienallee 3, D-38102 Braunschweig (DE). SCHEIWE, Linda [DE/DE]; Wilhelmshavener Strasse 39, D-38108 Braunschweig (DE). KOWALCZYK, Jörg [DE/DE]; Westring 39, D-67269 Grünstadt (DE). (74) Anwalt: EINSEL, Martin; Jasperallee 1a, D-38102 Braunschweig (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LV, MG, MN, MW, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SI, SK, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING MONOCARBOXYLIC ACIDS FROM CARBOHYDRATES, CARBOHYDRATE DERIVATIVES OR PRIMARY ALCOHOLS (54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON MONOCARBONSÄUREN VON KOHLENHYDRATEN, KOHLENHYDRATDERIVATEN ODER PRIMÄREN ALKOHOLEN (57) Abstract <p>In the method proposed for the production of monocarboxylic acids from carbohydrates, carbohydrate derivatives or primary alcohols, the carbohydrates, carbohydrate derivatives or primary alcohols are oxidized continuously in aqueous solution at concentrations between 0.1 and 60 % by oxygen or oxygen-containing gases, using noble-metal or mixed-metal catalysts. The output flow of products thus formed is fed to an electrodialysis unit and the monocarboxylic acids removed and isolated.</p> (57) Zusammenfassung <p>Bei einem Verfahren zur Herstellung von Monocarbonsäuren von Kohlenhydraten, Kohlenhydratderivaten oder primären Alkoholen werden kontinuierlich Kohlenhydrate, Kohlenhydratderivate oder primäre Alkohole in wässriger Lösung und Konzentrationen zwischen 0,1 und 60 % mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen an Edelmetall- oder Mischmetallkatalysatoren oxidiert. Der Volumenstrom der so gebildeten Produkte wird einer Elektrodialyse zugeführt und die Monocarbonsäuren entfernt und gewonnen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monosco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

1 Verfahren und Vorrichtung
 zur Herstellung von Monocarbonsäuren
 von Kohlenhydraten, Kohlenhydratderivaten
 oder primären Alkoholen

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Monocarbonsäuren von Kohlenhydraten, Kohlenhydratderivaten oder primären Alkoholen.

10

Mit verschiedenen biochemischen Verfahren gelingt es, Kohlenhydrate selektiv zu oxidieren. Diese Herstellungsmethoden weisen jedoch erhebliche Nachteile auf. Zum einen ist die Aufzucht von Mikroorganismen bzw. Herstellung von Biokatalysatoren mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Bei den Produktionsverfahren handelt es sich meistens um Fermentation (z.B. bei der Herstellung von Gluconsäuren) so daß hier der Einsatz von Nährsalzen in der Fermentationslösung zu erheblichen Salzfrachten führt. Ein weiterer Nachteil ist die häufig notwendige sterile Fahrweise bei diesen Prozessen, so daß mit erheblichen Anlagekosten gerechnet werden muß.

20

Besondere Bedeutung hat die heterogen katalysierte Oxidation mit Edelmetallen der 8. Nebengruppe auf entsprechenden Trägermaterialien erlangt. Die Oxidation von Glucose zu Gluconsäure mit Luftsauerstoff kann auf diese Weise chemisch z.B. an Pt/C-Katalysatoren durchgeführt werden. Nachteilig bei dieser Verfahrensweise ist jedoch die stark abnehmende Selektivität der Reaktion sowie die schnelle Deaktivierung des Katalysators, vgl. Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. neu bearbeitete Auflage Band 24, Seite 758, Verlag Chemie 1983.

30

Ähnliche Probleme werden bei der Oxidation von Saccharose beobachtet. Bereits Heyns und Paulsen untersuchten diese

35

1 Reaktion an Platinkatalysatoren (K.Heyns, H.Paulsen,
Adv. Carbohydr. Chem. 17, 169 (1962); K.Heyns, W.D.Soldat,
P.Köll, Chem. Ber., 2619 (1975)). Als resultierende Produkte
erhielten sie Mischungen von oxidierten Verbindungen,
5 zu denen hinsichtlich chemischer Strukturen und Zusammen-
setzungen aufgrund der Komplexität keine näheren Angaben
gemacht wurden.

10 Bei einem aus der EP 0 040 709 B1 bekannten Verfahren
zur Herstellung von Diacetonketogulonsäure wird Diaceton-
sorbose teiloxidiert und mittels Elektrodialyse aufge-
trennt; hierbei handelt es sich um ein diskontinuierliches
Verfahren und durch Einführung von Schutzgruppen besitzt
das Ausgangsderivat nur eine oxidierbare Gruppe.

15 Aus der DE 38 03 465 A1, der DE 39 16 206 A1 und der
US-PS 4 985 553 sind verschiedene Batch-Prozesse bekannt,
die quantitativ nicht befriedigende Umsatzzahlen bzw.
Produktmischungen mit nicht zufriedenstellenden Verun-
reinigungen mit Ausgangsverbindungen liefern. Teilweise
20 wird in den Entgegenhaltungen bereits vorgeschlagen,
mit aufwendigen Reinigungsverfahren eine Produktisolie-
rung vorzunehmen.

25 Ein in der EP 0 218 150 B1 beschriebenes Verfahren zur
katalytischen Oxidation von Saccharose weist ausdrücklich
darauf hin, daß bei diskontinuierlicher Prozeßführung
im hohen Maße mehrfach oxidierte Produkte erhalten werden.

30 Versuche, Saccharose selektiv an nur einer primären OH-Gruppe
zu oxidieren, führten bisher mit den herkömmlichen Techno-
logien nicht zum Ziel.

35 Es treten neben den 3 möglichen, durch Oxidation der
primären OH-Gruppen erhältlichen, Monocarbonsäuren eben-
falls die Di- und Tri- Carbonsäuren als Verbindungen
im Produkt-Gemisch auf. Außerdem werden bei den beschrie-

1 benen Varianten eine Reihe von nicht näher spezifizierten
Spaltprodukten gebildet, die zu erheblichen Ausbeute-
verlusten führen und die Selektivität der Reaktion hin-
sichtlich der Bildung von Monocarboxysäuren erheblich
5 mindern. (Les A. Edye, George V. Meehan, Geoffry N. Richards,
Platinum catalyst oxidation auf sucrose, J. Carbohydrate
Chemistry, 10 (1), 11-23 (1991)).

Das gleiche wurde auch bei reduzierenden Sacchariden
10 beobachtet, wie z.B. Untersuchungen an Palatinose belegen
(Dissertation H. Puke, TU Braunschweig).

Aufgabe der Erfindung ist es demgegenüber, eine Oxidation
von Kohlenhydraten, Kohlenhydratderivaten und primären
15 Alkoholen mit einer besseren Selektivität bezüglich der
monooxidierten Produkte vorzuschlagen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man kontinuierlich
Kohlenhydrate, Kohlenhydratderivate oder primäre Alkohole
20 in wäßriger Lösung und Konzentration zwischen 0,1 und
60% mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen an Edel-
metall- oder Mischmetallkatalysatoren oxidiert, den Vo-
lumenstrom der so gebildeten Produkte einer Elektrodialyse
zuführt und die Monocarbonsäure entfernt und gewinnt.

25 Dieses Verfahren ist zur Herstellung von monooxidierten
Kohlenhydraten bzw. Kohlenhydratderivaten und primären
Alkoholen in ausgezeichneter Weise geeignet. Die geschickte,
kontinuierliche Reaktionsführung sowie die gleichzeitige
30 Abtrennung der Oxidationsprodukte mittels Elektrodialyse
führt tatsächlich zum Erhalt von praktisch ausschließlich
Monocarboxy-Verbindungen von Kohlenhydraten bzw. Kohlen-
hydratderivaten oder primär an Alkoholen. Dabei ist gleich-
zeitig eine hohe Raum-Zeitausbeute möglich.

35 Die spezifische Funktionalisierung von Sacchariden bzw.

1 Saccharidderivaten, die unter die Ausgangsstoffe fallen, ist
für die Synthese von hydrophilen Bausteinen für den Polymer-
und Tensidsektor auf Kohlenhydratbasis von hohem indu-
striellen Interesse. Aufgrund ihrer ökologisch positiven
5 Eigenschaften weisen diese Rohstoffe gegenüber synthe-
tischen Produkten erhebliche Vorteile auf.

Als besonders effektiv hat es sich erwiesen, wenn die
nach der Elektrodialysestufe und dem Entzug der Mono-
10 carbonsäuren verbleibenden Stoffe wieder der Oxidations-
stoffe zugeführt werden. Es entsteht so ein kontinuier-
licher Kreislauf und eine besonders effektive Aufarbeitung
der Ausgangsstoffe.

15 Günstig ist es, wenn der Stoffstrom vor Betreten des
Katalysatorbettes mit Luft blasenfrei angereichert wird,
so daß genügend Sauerstoff für die Oxidationsreaktion
verfügbar ist.

20 Die hier vorliegende Erfindung beschreibt ein kontinuierli-
ches Verfahren, bei dem Kohlenhydrate bzw. Kohlenhydrat-
derivate durch Kombination zweier Verfahrensschritte
selektiv zu Monocarboxyderivaten umgesetzt werden können.
Die erste Verfahrensstufe besteht aus einer kontinuierlich
25 betriebenen Oxidation an Edelmetall- oder Mischmetall-
katalysatoren. Letztere eignen sich ebenfalls, jedoch
im Hinblick auf die Recyclingfähigkeit sind Edelmetall-
katalysatoren mit einem katalytisch aktiven Element zu
bevorzugen.

30 Anschließend werden die bei der Oxidation gebildeten
Monocarbonsäuren, ebenfalls kontinuierlich durch den
zweiten Verfahrensschritt, eine Elektrodialysestufe,
aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Diese bisher noch
35 nicht beschriebene Kombination von kontinuierlich be-
triebener Oxidation mit anschließender kontinuierlicher

1 Entfernung der gebildeten Oxidationsprodukte eignet sich
in besonderer Weise zur Herstellung der Monocarbonsäuren
von Kohlenhydraten bzw. deren Derivaten. Es werden hierbei
5 höhere Umsätze als bei den bisher beschriebenen Verfahren
erzielt und die Selektivität, bezogen auf die Bildung
von Monocarbonsäuren liegt Überraschenderweise über 95%.

Die kontinuierlich betriebene Oxidation wird verfahrens-
technisch folgendermaßen gelöst:

10

- a) Das Reaktorsystem besteht aus einer Begasungsstufe
Rührkessel sowie einem Rohrreaktor, in dem der Fest-
bettkatalysator angeordnet ist. Die Begasungsstufe
kann insbesondere ein Rührkessel (Rührreaktor) sein.
15 Im Rührreaktor erfolgt die Sauerstoffanreicherung,
entweder durch Einleiten von Luft, bzw. Gasgemischen
mit höheren Sauerstoffpartialdrücken oder reinem Sauer-
stoff als fein verteilte Blasen bzw. blasenfrei über
spezielle Gaseinleitungsschläuche, unter Druck oder
20 drucklos. Dieser Rührreaktor ist mit einem parallel
angeordneten Rohrreaktor verbunden (Up- und Downflow
möglich), in dem die eigentliche Oxidation am Kata-
lysatorkontakt stattfindet.
- 25 b) Die Oxidation kann ebenfalls mit suspendierten Katalysa-
toren (Slurryverfahren) in einem Rührkessel durchgeführt
werden, wobei die Anbindung an die Elektrodialyseeinheit
über eine Separationsstufe verläuft. Im einfachsten
Fall können hierfür Dekanterzentrifugen bzw. Cross-Flow
30 Module eingesetzt werden. Die technologische Lösung
dieses Problemes gelingt auch mit entsprechendem Rück-
haltesystemen wie Filtern mit Rückspüleinrichtung,
Separatoren usw.
- 35 Als Katalysatoren eignen sich Edelmetallkontakte oder
Mischmetallkatalysatoren, die z.B. als Extrudate (C,

1 Oxide), Fasern, Tabletten oder Pulver eingesetzt werden
können. Bei Verwendung von Edelmetallkatalysatoren sollte
der Metallanteil zwischen 0,1 und 10 % liegen. Besonders
5 gute Ergebnisse konnten mit Pt-Katalysatoren erzielt
werden, die einen Platingehalt von nur 1% aufwiesen und
als Pulver vorlagen, wobei jedoch der Feinanteil durch
Klassierung entfernt wurde. Der aus dem Rohrreaktor kom-
10 mende Teilstrom wird anschließend der Elektrodialyse
auf der Diluatseite zugeführt, so daß die oxidierten
Produkte durch Anlegen einer Spannung in das Konzentrat
wandern und anschließend aus dem Reaktionssystem ausge-
schleust werden. Um den Gleichgewichtszustand des konti-
nuierlich betriebenen Reaktionssystems aufrecht zu er-
halten, wird regelungstechnisch die Menge, die aus dem
15 Konzentrat ausgeschleust wird, durch Zugabe von Eduktlösung
in den Rührreaktor nachdosiert.

Mischmetallkatalysatoren sind beispielsweise solche,
wie sie von der Degussa AG angeboten und in einem Aufsatz
20 von K.Deller und B.Despeyroux in: "Catalysis of organic
reactions" (1992) beschrieben werden.

Eine besonders geeignete Vorrichtung zur Durchführung
des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnet sich dadurch
25 aus, daß sie in Reihe geschaltet eine Begasungsstufe,
eine Oxidationsstufe und eine Elektrodialysestufe auf-
weist.

Zur besonders genauen Abstimmung der jeweils verarbeit-
baren Stoffmengen ist es besonders bevorzugt, wenn parallel
30 zur Elektrodialysestufe eine Zweigleitung vorgesehen
ist.

35

1 Mit dieser zusätzlichen parallelen Leitung entsteht eine
Art Kurzschlußweg parallel zur Elektrodialysestufe. Zu-
sammen mit entsprechenden Durchflußsteuereinheiten bzw.
5 Pumpen ist es möglich, aus dem Katalysator bzw. der vor-
geschalteten Begasungsstufe zugeführte Stoffmengen der
Elektrodialysestufe nur insoweit zuzuführen, als sie
dort verarbeitet werden können und nicht verarbeitbare
Mengen durch den Kurzschlußweg direkt wiederum in die
10 Begasungsstufe zurückzuführen. In jeder der Stufen wird
damit genau die optimale Stoffmenge bearbeitet.

Die Namen der drei möglichen Saccharose-Monocarbonsäuren
werden in dieser Anmeldung nur als Kurzbezeichnungen
geführt. Die vollständigen Namen nebst denen zweier wei-
15 terer im folgenden noch erwähnter Produkte lauten:

C_6 -Saccharosemonocarbonsäure: 1-O-(β -D-Fructofuranuronyl)- α -D-
glucopyranosid

20 C_1 -Saccharosemonocarbonsäure: 2-Keto-2-O-(α -D-glucopyranosyl)- β -D-
glucofuranonsäure

C_6 -Saccharosemonocarbonsäure: 1-O-(β -D-Fructofuranosyl)- α -D-
glucopyranuronid

25 C_1 -oxidiertes GMF: 5-(α -D-Glucopyranosyl-oxymethyl)-furan-2-carbonsäure

C_6 -oxidiertes GMF: 5-(α -D-Glucopyranuronyl-oxymethyl)-furfural

30 Im folgenden werden anhand von Zeichnungen eine Vorrichtung
zur Durchführung des Verfahrens und dabei zugleich be-
sonders bevorzugte Parameter näher erläutert.

35

1 Es zeigen:

Fig. 1 eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung;

5 Fig. 2 einen Verfahrensablauf in einem ersten Beispiel;

Fig. 3 einen Verfahrensablauf in einem zweiten Beispiel;

Fig. 4 eine alternative Ausführungsform zu Fig. 1.

10

Die schematische Darstellung in Fig. 1 zeigt ein Rührgefäß bzw. einen Behälter 10 mit einem Rührer 11 und einem Motor 12 für den Rührer 11. In den Behälter 10 wird bei 15 das Edukt hineingegeben, bei 17 ist schematisch eine pH-Regelung vorgesehen, bei 18 werden Daten an einen Thermostaten aus- und bei 19 von diesem eingegeben. Außerdem wird bei 21 Luft (N_2/O_2) dem Behälter 10 zugeführt.

15

Nach der Durchmischung im Rührgefäß wird über eine der mit P bezeichneten Pumpen das mit Sauerstoff angereicherte und durchmischte, pH-geregelte Edukt, etwa ein Kohlenhydrat, der Oxidationsstufe 30 zugeführt. Diese enthält einen Edelmetall- oder Mischmetallkatalysator, in diesem Fall einen Pt/C-Trägerkontakt. In der Oxidationsstufe 30 findet eine kontinuierliche Oxidation des Ausgangstoffes statt; er wird danach über die nächste der mit P bezeichneten Pumpen zu einer Elektrodialysestufe 40 geführt. Diese, ein ED-Stack bzw. eine Elektrodialysezelle, ist ebenfalls nur schematisch dargestellt. In ihr wird kontinuierlich aus der teilweise oxidierten Mischung die Monocarbonsäure abgeführt und zwar über den mit 41 bezeichneten Weg, in dem sich auch eine Leitfähigkeitsmeßzelle 42 befindet, als "L" zusätzlich gekennzeichnet.

20

25

30

35 Die nichtmonooxidierten Kohlenhydrate etc. werden dagegen über den Weg 43 wieder in den Behälter 10 zur weiteren

1 Verarbeitung zusätzlich zum Edukt 15 zurückgeführt, dem
sie chemisch ohnehin entsprechen.

5 Die Monocarbonsäuren werden nach Durchlaufen der Leitfähig-
keitsmeßzelle 42 in einen Behälter 50 geführt und dort
konzentriert. In dem Behälter 50 findet ständig eine
bei 51 angedeutete pH-Messung statt. Dabei wird hier
bei 52 das Produkt abgeführt, bei 53 wird über eine Pumpe
P wiederum nicht ausgeschleustes Produkt in die Elektro-
10 dialysestufe zurückgeführt.

15 In Fig. 4 ist eine in fast allen Einzelheiten mit Fig. 1
Übereinstimmende Darstellung angegeben. Zusätzlich ist
noch eine Leitung 60, ein Kurzschlußweg zwischen dem
Ausgang der Oxidationsstufe 30 und der Rückleitung 43
von der Elektrodialysestufe in den Behälter 10 vorge-
sehen.

20 Diese Leitung 60 ist hier rein schematisch; sie kann
zusätzliche Behälter, Meßstufen und -einrichtungen, Pum-
pen und Durchflußsteuerungselemente enthalten.

25 Die bereits erwähnten Pumpen P, die auch in der Ausführ-
ungsform nach Fig. 1 enthalten sind, sind allein oder
mit diesen genannten Elementen in der Lage, von der Oxi-
dationsstufe 30 in die Elektrodialysestufe 40 nur solche
Stoffmengen zu überführen, die dort auch optimal ver-
arbeitet werden können. Überschußmengen können über den
Kurzschlußweg, die Leitung 60, wieder in die Begasungs-
30 stufe bzw. den Behälter 10 zurückgeführt werden, zusammen
mit den nicht monooxydierten Kohlenhydraten aus der Elektro-
dialysestufe 40 über den Weg 43.

35 Als Beispiel sei Saccharose als nichtreduzierendes Dia-
saccharid diskutiert, die mit dem beschriebenen Verfahren
in der dargestellten Vorrichtung selektiv zu ihren Mono-
carbonsäuren umgesetzt werden kann.

1 Obwohl pro Molekül drei primäre Hydroxygruppen zur Reaktion
befähigt sind, erfolgte die Oxidation an nur jeweils
einer dieser Gruppen, so daß ausschließlich monooxydierte
5 Saccharosederivate erhalten werden. Die Selektivität
zu diesen Produkten liegt bei mind. 95% und die mögliche
Bildung der Di- bzw. Tricarbonsäure wird bei Einsatz
dieses kontinuierlichen Verfahrens nicht beobachtet.

10 Neben der hohen Selektivität kann im Vergleich zum dis-
kontinuierlichen Verfahren bei dieser kontinuierlichen
Betriebsweise ein erheblicher Anstieg der Reaktionsge-
schwindigkeit beobachtet werden. Die Vorteile des er-
findungsgemäßen Verfahrens bezüglich der Reaktivität
15 sind für Glucose und Saccharose, verglichen mit der dis-
kontinuierlichen Betriebsweise, in Fig. 2 und 3 doku-
mentiert.

In den Figuren 2 und 3 ist jeweils horizontal die Zeit
in Minuten aufgetragen; vertikal der Umsatz in Prozent.
20 Graphisch ist jeweils mit dem Symbol Δ ein diskontinu-
ierlicher Versuch eingetragen, in Fig. 2 für Glycose-
umsatz, in Fig. 3 für Saccharoseumsatz. Strichpunktiert
ist ein kontinuierlicher Versuch, wiederum in Fig. 2
für Glucoseumsatz und in Fig. 3 für Saccharoseumsatz
25 eingetragen; in Fig. 3 zusätzlich noch ein kontinuierlicher
Versuch mit reinem Sauerstoff (O_2).

Eine weitere Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit
hinsichtlich der Bildung von Monocarbonsäuren kann durch
30 Erhöhen des Sauerstoffpartialdruckes in der Lösung z.B.
durch Einleiten von reinem Sauerstoff (anstatt Luft oder
Sauerstoff/Stickstoffmischungen) erzielt werden.

Ein weiterer technischer Vorteil dieser erfindungsgemäßen
35 Betriebsweise ist, daß eine Deaktivierung des Kataly-
sators, wie sie im allgemeinen beim diskontinuierlichen

- 1 Betrieb auftritt (Vergleich: K.Heyns, H.Paulsen (siehe
vorn); H.Puke, Dissertation TU Braunschweig) nicht beobach-
tet wird. Selbst beim Einleiten des reinen Sauerstoffes
5 findet Überraschenderweise keine Desaktivierung des Kataly-
sators statt. Dieser Vorteil ist in der einschlägigen
Literatur bisher noch nicht beschrieben und erweist sich
auch in technologischer Hinsicht als großer Fortschritt
bei der gezielten Derivatisierung von Kohlenhydraten.
- 10 Das Verfahren kann problemlos auf reduzierende Zucker
übertragen werden, wie z.B. Palatinose und Glucose.
- Die Selektivität zu bestimmten Monooxidationsprodukten
kann durch Wahl geeigneter Katalysatoren, entweder durch
15 Verwendung bestimmter Träger oder Mischmetallkontakte,
bzw. durch den pH-Wert gesteuert werden.
- Bei der Palatinose ist es außerdem möglich, durch Ver-
wendung von speziellen Edelmetall-Katalysatoren (z.B.
20 Pt/Al₂O₃ (1% Pt) Fa. Aldrich), bei denen als Träger Al₂O₃
eingesetzt wird, weitestgehend die primäre OH-Gruppe
in 6'-Position zu oxidieren.
- In diesem Fall zeigt sich, daß trotz der Möglichkeit
25 zur Bildung der Dicarbonsäure, ausschließlich nur die
Monocarbonsäure entsteht. Weiterhin ist zu beobachten,
daß durch die Wahl des Katalysators bei diesem Verfahren
die Selektivität so beeinflußt werden kann, daß die Oxi-
dation Überraschenderweise im wesentlichen nur zu einem
30 Oxidationsprodukt führt.
- Auch Versuche mit anderen Katalysatoren zeigten, daß
man nicht nur die Selektivität zu den Monosäuren sondern
auch die Selektivität zu einem gewünschten Produkt bei
35 diesem Verfahren steuern kann. Das Verfahren eignet sich
nicht nur zur Oxidation von Sacchariden, sondern es ist

1 auch möglich, Zuckeralkohole (z.B. Isomalt) in die korrespondierenden Monosäuren zu überführen.

5 Weiterhin ist es möglich Kohlenhydratderivate, wie z.B. Glucopyranosylmethylfurfural zu oxidieren, wobei zum einen die 6'Position sowie zum anderen die Aldehydfunktion in die entsprechende Monocarbonsäure überführt wird.

10 Auch bei diesem Edukt werden keine zweifachoxidierten Produkte erhalten. Trotz des Vorhandenseins einer leichter oxidierbaren Aldehydfunktion werden ebenfalls Produkte isoliert, die ausschließlich in C₆-Position eine Carboxylfunktion tragen. Die Aldehydfunktion bleibt bei diesen
15 Verbindungen erhalten.

Ebenfalls können Alkylglycoside bzw. Mischungen, wie z.B. Alkylpolyglycoside mit diesem Verfahren oxidiert werden.

20 Die Beispiele belegen, daß sich das hier beschriebene Verfahren zur Oxidation von Aldehyd- und primären Hydroxyfunktionen eignet, um monooxidierte Produkte zu erhalten. Die eingesetzten Edukte, die hier hauptsächlich
25 aus dem Bereich der Kohlenhydrate stammen, müssen in Wasser bzw. in Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln (z.B. Wasser- Isopropanolmischungen) löslich sein und sich bei den verwendeten Versuchsbedingungen nicht verflüchtigen. Auch bei Edukten aus dem "Nicht-
30 kohlenhydrat-Sektor" eignet sich das Verfahren zur Herstellung von monooxidierten Produkten (z.B. Propanol zu Propansäure), solange sie (auch teilweise) in den beschriebenen Medien löslich sind.

35 Die Oxidation erfolgt bei Temperaturen zwischen 0-80°C, vorzugsweise jedoch zwischen 20 und 60°C. Die Eduktkon-

1 zentrationen können zwischen 0,1-60% variieren, werden
jedoch vorzugsweise im Bereich von 3-20% gehalten. Die
pH-Werte können bei der Oxidation durch Zugabe von Na_2CO_3 ,
5 NaHCO_3 bzw. NaOH oder andere "Alkalisierungsmittel" im
Bereich von 1-13 eingestellt werden.

Zur Isolierung der Monocarbonsäuren können in der Elektro-
dialyse Ionenaustauschermembranen eingesetzt werden.
Hierbei können jedoch nur bei niedrigen pH-Werten die
10 freien Säuren gewonnen werden. Bei neutraler Betriebsweise
werden hierbei jedoch meistens die Na-Salze der Mono-
carbonsäuren isoliert.

Führt man die ED mit bipolaren Membranen durch, so kann
15 man das Neutralisierungsmittel wieder zurückgewinnen
und außerdem die freien Monocarbonsäuren der korrespondie-
renden Edukte erhalten. Für bipolare Membranen müssen
zwar höhere Investitionskosten kalkuliert werden, jedoch
muß die Wirtschaftlichkeit bezüglich der Weiterverarbeitung
20 in Hinsicht auf nachfolgende Operationen von Fall zu
Fall überprüft werden.

Vergleichsversuche mit einer nichtkontinuierlichen Be-
triebsweise (Batch) belegen eindeutig die Vorteile des
25 hier beschriebenen Verfahrens. Bei den Batch-Versuchen
sind die Reaktionsgeschwindigkeiten bedeutend kleiner.
Die Selektivität bei den Vergleichsversuchen zu den Mono-
carboxyverbindungen nimmt deutlich ab und es treten in
erheblichem Maße Nebenprodukte auf, die nicht näher iden-
30 tifiziert wurden.

Bei der kontinuierlichen Arbeitsweise wurde bei dem hier
beschriebenen Verfahren selbst nach einer Zeit von 2
Monaten keine Deaktivierung des Katalysators beobachtet.
35 Bei der Batch-Arbeitsweise kommt es schon nach kurzer
Zeit zur Inaktivierung des Katalysators, wie auch schon

1 in der Literatur beschrieben ist.

5 Zur Durchführung der Oxidation wird die in Fig. 1 beschriebene Umlaufapparatur eingesetzt. Die Begasung erfolgt in einem rührbaren zylindrischen Doppelwandrührreaktor (500 ml) über einem Frittenboden. Als Beruhigungszone ist ein Glaseinsatz eingebaut, von der ein Teilstrom mit einer Kreiselpumpe durch das Katalysatorbett, das sich in einer mit 2 Fritten abgeschlossenen Glassäule befindet, gefördert wird. Nach passieren des Festbettes gelangt dieser Teilstrom zur Elektrodialyseeinheit und wird nach Abtrennung der Oxidationsprodukte anschließend wieder in den Rührreaktor zurückgeführt. Das Produkt wird über den Konzentratkreislauf der Elektrodialyse ausgeschleust und die äquivalente Menge Eduktlösung wird mit Hilfe einer Schlauchpumpe in den Rührreaktor nachdosiert. Das Lösungsdefizit beim Konzentratkreislauf wird durch destilliertes Wasser ersetzt.

20 Beispiel 1

Kontinuierliche Oxidation von Palatinose bei 35°C.

25 In die beschriebene Apparatur werden 20 g Platin/Aktivkohlekatalysator (5% Pt/C; Korngröße 40-100 µm, Fa. Degussa) und 1000 ml einer 0,1 molaren Palatinoselösung in die Umlaufapparatur und den Diluatkreislauf der Elektrodialyse eingefüllt. Für den Konzentrationskreislauf wird destilliertes Wasser und als Elektrodenspülung 1 M Na₂SO₄ eingesetzt.

35 Die Temperatur wird durch einen Umlaufthermostaten bei 35°C gehalten, die Gaszufuhr (N₂/O₂, 4:1) kann über Druckminderer und Nadelventile eingestellt und der Gasvolumenstrom mit einem Rotameter gemessen werden, so daß die Begasungsrate von 100 cm³/min. O₂ und 400 cm³/min. N₂

1 eingehalten wird. Der pH-Wert wird durch Titrieren der
entstandenen Säure mit 1 M NaHCO₃ bei 6,5 konstant ge-
halten. Die Elektrodialyse (Bel II, Fa. Berghof GmbH
5 Labortechnik) ist mit 6 AMV/CMX Membranpaaren (Eff. Mem-
branfläche = 360 cm²) ausgestattet und wird bei einer
Spannung von 5-6 V betrieben. Nach Erreichen des Gleich-
gewichtszustandes wird der Reaktionsverlauf durch HPLC-Mes-
sungen verfolgt. Das Produktspektrum der erhaltenen Sub-
stanzen hat im Konzentrat folgende Zusammensetzung:

10 6-O-(α -D-glucopyranuronyl)-D-fructofuranose (C₆-Säure): 50%
2-Keto-6-O-(α -D-glucopyranosyl)-D-arabino-hexonsäure (C₁-Säure):
42,5%
5-O-(α -D-glucopyranosyl)-D-arabonsäure (GPA-Säure): 3,5%
15 Selektivität zu den Monocarbonsäuren: 96%

Die Substanzen konnten im präparativen Maßstab getrennt
und mittels NMR- und Massenspektrometrie charakterisiert
werden.

20

Beispiel 2

Oxidation der Palatinose bei 42,5°C

25 In Analogie zu Beispiel 1 wird Palatinose bei einer Reak-
tionstemperatur von 42,5°C oxidiert. Das erhaltene Produkt-
gemisch im Konzentrat hat folgende Zusammensetzung:

30 C₆-Säure 50,0%
C₁-Säure: 42,5%
GPA-Säure: 4,0%
Selektivität zu Monosäuren: 96,5%

Batch-Vergleichsversuch 1

35

Oxidation der Palatinose

- 1 Die Durchführung der Batch-Oxidation erfolgt ebenfalls in dem Umlaufreaktorsystem, jedoch ohne Elektrodialyse und Eduktzudosierung.
- 5 36 g Palatinose werden in 1000 ml dest. Wasser gelöst und bei 35°C oxidiert. Als Katalysator wird ein Platin/Aktivkohle Typ (5% Pt, Fa. Degussa, 40-100 µm) verwendet.

Bei einem Palatinose-Umsatz von 80% wird der Versuch nach 4 Tagen abgebrochen und nichtoxidierte Produkte mittels Chromatographie abgetrennt.

Das erhaltene Produkt hat folgende Zusammensetzung:

15	C ₆ , -Säure:	50,6%
	C ₁ -Säure:	23,5%
	Di-Säure:	8,1%

sowie einen erheblichen Anteil nichtidentifizierter Produkte. Die Selektivität hinsichtlich der Bildung von Monocarboxysäuren liegt in diesem Fall nur bei 74,1%.

Beispiel 3

25 Oxidation von Glucose

Die Oxidation der Glucose erfolgt in der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur, bei einem pH-Wert von 6,5 (Zugabe von NaHCO₃) und bei einer Temperatur von 35°C.

30 Die kontinuierlich erhaltene Produktlösung hat hier die folgende Zusammensetzung:

Gluconsäure-Na-Salz:	92%
Glucuronsäure-Na-Salz:	7%

1 Die Selektivität bezogen auf die Monosäuren liegt bei 99%.

Batch-Vergleichsversuch 2

5

Die Umsetzung der Glucose bei 35°C, einem pH-Wert von 6,5 und Verwendung des Platin/Aktivkohlekatalysators (5% Pt, Fa. Degussa, 40-100 µm) führte nach 3 Tagen zu einem Umsatz von ca. 80%.

10

Die oxidierten Hauptprodukte sind

Gluconsäure-Na-Salz: 60%

Glucuronsäure-Na-Salz: 15%

15 Glucarsäure-Na-Salz: 10%

sowie 15% nicht näher identifizierte Produkte.

20 Die Selektivität bezüglich der Monosäuren liegt hier bei 75%.

Die graphische Darstellung in Fig. 2 zeigt den Reaktionsverlauf der kontinuierlichen und absatzweisen Oxidation der Glucose. Die Reaktivität der kontinuierlichen Fahrweise ist bedeutend höher und Deaktivierung des Katalysators ist nicht zu beobachten.

25

Beispiel 4

30 Oxidation der Glucose bei pH 3

Die Oxidation erfolgte wie im Beispiel 4 beschrieben, jedoch erfolgt keine feste pH-Einstellung durch Zugabe von NaHCO₃. Nach der Anlaufphase liegt der pH-Wert durch die sich bildenden Säuren bei 3.

35

1 Unter diesen Reaktionsbedingungen bildet sich aus Gluconsäure das Gluconsäure δ -Lacton, das jedoch durch Anheben des pH-Wertes wieder in Gluconsäure überführbar ist.

5 Produktzusammensetzung:

Gluconsäure:	60%
Gluconsäure δ -Lacton:	20%
Glucuronsäure:	15%

10

Beispiel 4a

15 Mischmetallkatalysatoren sind Edelmetallkatalysatoren, die zwei oder mehrere katalytisch wirksame Metalle mit Promotoren wie z.B. Wismut enthalten. Ein Problem bei diesen Katalysatoren im Batch-Versuch ist, daß sie bei längeren Reaktionszeiten nicht mehr so selektiv sind. Hierbei handelt es sich jedoch um Folgereaktionen mit den Monocarbonsäuren, so daß erhebliche Mengen an Nebenprodukten anfallen. Durch die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann dieser Nachteil beseitigt werden. Die gebildeten Produkte werden unverzüglich nach der Bildung mittels Elektrodialyse entfernt und kommen somit nicht mehr mit dem Kontakt in Berührung.

25

In einem praktischen Beispielversuch mit einem Pt/Pd/Bi-Mischmetallkatalysator (Degussa) konnte dieses anhand der Oxidation der Glucose zu Gluconsäure bzw. Glucuronsäure belegt werden.

30

Die Oxidation erfolgte dabei wie in Beispiel 3 beschrieben, abgesehen von dem Einsatz des Pt/Pd/Bi-Mischmetallkatalysators.

35

1 Produktzusammensetzung:

Gluconsäure-Na-Salz: 94%

Glucuronsäure-Na-Salz: 4%

5

Die Selektivität bezüglich der Monosäuren liegt bei 98%.

Beispiel 5

10 Oxidation der Saccharose

Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise läßt sich auch Saccharose in die korrespondierenden Monocarbonsäuren überführen.

15 Die Oxidation erfolgt bei einem pH-Wert von 6,5 und einer Temperatur von 35°C, wobei als Produkt eine Mischung aus drei Monocarbonsäuren erhalten wird.

20	C ₆ , -Saccharosemonocarbonsäure:	46,5
	C ₆ -Saccharosemonocarbonsäure:	43,7
	C ₁ -Saccharosemonocarbonsäure:	4,9

Die Selektivität liegt bei über 95%.

25 Batch-Vergleichsversuch 3

Oxidation der Saccharose

30 Die diskontinuierliche Oxidation bei 35°C, einem pH-Wert von 6,5 führte nach 6 Tagen bei einem Umsatz von 90% zu folgendem Produktspektrum.

	C ₆ , -Saccharosecarbonsäure:	40,0%	
	C ₆ -Saccharosecarbonsäure:	31,0%	davon ca. 10% Disäure
35	C ₁ -Saccharosecarbonsäure:	8,8%	

- 1 Die Selektivität zu den Monocarboxyverbindungen liegt bei ca. 70%.

- 5 Die graphische Darstellung in Fig. 3 zeigt die Vorteile der kontinuierlichen Arbeitsweise, bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit.

Beispiel 6

- 10 Oxidation von Glucopyranosylmethyلفurfural (GMF)

Die kontinuierliche Oxidation von GMF erfolgt nach der gleichen Verfahrensweise wie unter Beispiel 1 beschrieben.

- 15 Bei einer Temperatur von 35°C und einem pH-Wert von 7 erhält man

C ₆ -oxidiertes GMF:	33%
C ₁ -oxidiertes GMF:	66%

20

Die Selektivität zu den monooxidierten Produkten liegt bei 99%.

Beispiel 7

25

- Die Oxidation der Saccharose erfolgt in der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur, bei einem pH-Wert von 6,5 und bei einer Temperatur von 35°C. Anstatt des Sauerstoff-Stickstoffgemisches wird reiner Sauerstoff eingeleitet, wodurch die Bildung an oxidierten Produkten entsprechend beschleunigt wird (Fig. 3).
- 30

Die oxidierten Hauptprodukte sind:

- 35
- | | |
|--|--------|
| C ₆ -Saccharosecarbonsäure: | 43,0 % |
| C ₆ -Saccharosecarbonsäure: | 43,0 % |
| C ₁ -Saccharosecarbonsäure: | 9,5 % |

1 Die Selektivität liegt bei über 95%.

5 Zusammengefaßt betrifft die Erfindung ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von monooxydierten Produkten aus Kohlenhydraten, Kohlenhydratderivaten und primären Alkoholen. Die Ausgangsstoffe werden einer kontinuierlich betriebenen Oxidationsstufe mit Edelmetall- oder Mischmetallkatalysatoren zugeführt. Der Strom mit den an den Katalysatoren gebildeten Monocarbonsäuren
10 wird einer Elektrodialysestufe zugeführt, wobei kontinuierlich die Monocarbonsäuren entfernt und gewonnen werden.

15

20

25

30

35

- 1 1. Verfahren zur Herstellung von Monocarbonsäuren von
Kohlenhydraten, Kohlenhydratderivaten oder primären
Alkoholen,
dadurch gekennzeichnet,
5 daß man kontinuierlich Kohlenhydrate, Kohlenhydratderi-
vate oder primäre Alkohole in wäßriger Lösung und
Konzentrationen zwischen 0,1 und 60% mit Sauerstoff
oder sauerstoffhaltigen Gasen an Edelmetall- oder
Mischmetallkatalysatoren oxidiert,
10 den Volumenstrom der so gebildeten Produkte einer
Elektrodialyse zuführt und die Monocarbonsäuren entfernt
und gewinnt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß man nicht oxidierte Edukte nach dem Entfernen
der Monocarbonsäuren der Oxidationsstufe wieder zuführt.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Stoffstrom vor Betreten des Katalysatorbettes
blasenfrei mit Sauerstoff angereichert wird.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß in der Oxidationsstufe zunächst ein Reaktor durch-
laufen wird, in dem die Sauerstoffanreicherung durch
Einleiten von Luft, von Gasgemischen mit höheren Sauer-
stoffpartialdrücken oder reinem Sauerstoff als fein-
30 verteilte Blasen bzw. blasenfrei unter Druck oder
drucklos erfolgt, und
daß von dem Reaktor ein Teilstrom durch einen parallel
angeordneten Rohrreaktor mit den Katalysatoren gepumpt
wird.

- 1 5. Verfahren nach Anspruch 3,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß in der Oxidationsstufe ein Slurryverfahren mit
5 suspendierten Katalysatoren in einem Rührkessel statt-
 findet.
6. Verfahren nach Anspruch 5,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Oxidationsstufe und die Elektrodialysestufe
10 über eine Separationseinrichtung getrennt sind.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß als Katalysatoren Edelmetalle der 8. Nebengruppe
15 auf Trägern eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß insbesondere Pt-Träger-Katalysatoren mit Platin-
20 gehalten zwischen 0,1 bis 10%, insbesondere Pt/C-Pul-
 verkatalysatoren mit Pt-gehalten zwischen 0,1 und
 10% mit entferntem feinkörnigem Anteil eingesetzt
 werden.
- 25 9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß als Ausgangssubstanzen reduzierende Saccharide,
 wie z.B. Palatinose, Glucose, Fructose, Sorbose, und/oder
 nichtreduzierende Saccharide, wie z.B. Saccharose,
30 Trehalose, und/oder Zuckeralkohole wie z.B. Palatinit,
 Sorbit, und/oder Alkylglycoside sowie Alkylpolygly-
 coside, wie z.B. Methylglycosid, Octylglycosid bzw.
 ähnliche Mischungen und/oder speziell modifizierte
 Kohlenhydratderivate, wie z.B. HMF oder GMF, eingesetzt
35 und monooxydiert werden.

- 1 10. Verfahren nach einem der vorherstehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß als Lösungsmittel für die Ausgangssubstanzen Wasser
5 oder Mischungen aus Wasser und sekundären Alkoholen,
 vorzugsweise Isopropanol, eingesetzt werden.
11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei
 dem die Oxidation und die Elektrodialyse im pH-Bereich
10 von 1 bis 13 erfolgt.
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Temperatur für die Oxidation zwischen 0 und
15 80°C, vorzugsweise zwischen 20 und 60°C liegt.
13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß man die Edukte in Konzentrationen zwischen 3 und
20 20% einsetzt.
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß zur pH-Einstellung Na_2CO_3 oder NaHCO_3 oder NaOH
25 eingesetzt werden oder andere Alkalisierungsmittel.
15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß durch Einsatz eines $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysators
30 selektiv nur die 6-Position an nicht reduzierenden
 Glycopyranosyl-Einheiten oxidiert werden.
16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß eine Zweigleitung (60) eingesetzt und der von
35 der Oxidationsstufe kommende Stoffmengenstrom vom
 Stoffmengenstrom der Elektrodialyse entkoppelt wird.

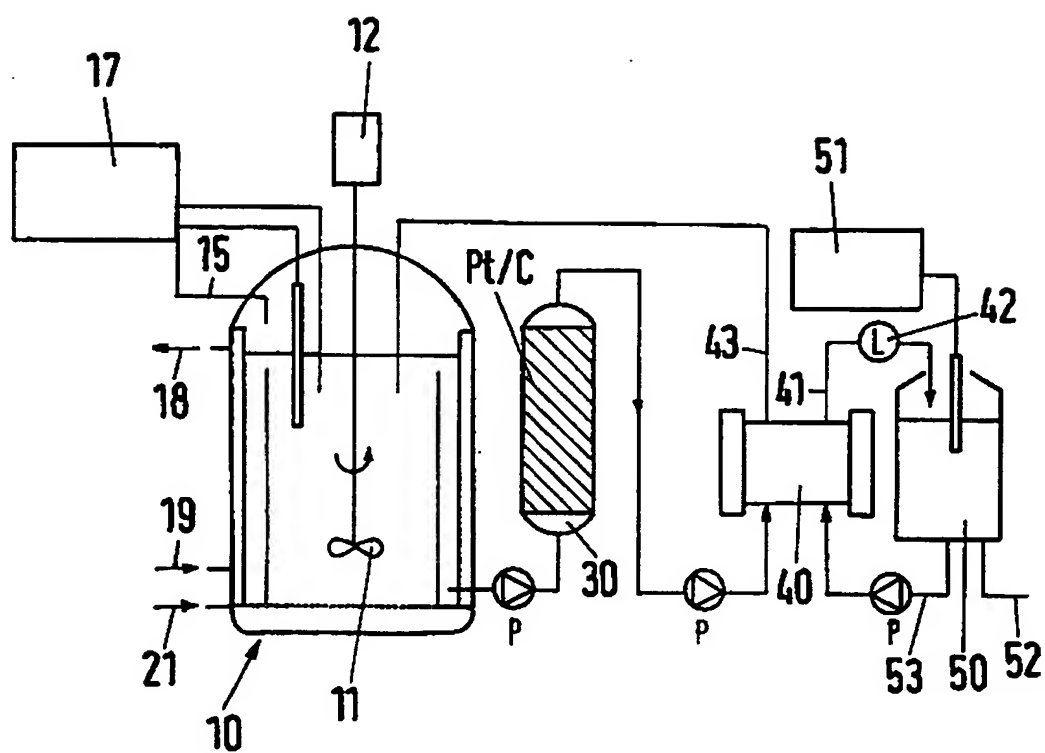
- 1 17. Vorrichtung zur Durchführung eines der vorstehenden
Verfahren,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie in Reihe geschaltet eine Begasungsstufe (10),
5 eine Oxidationsstufe (30) und eine Elektrodialyse-
stufe (40) aufweist.
18. Vorrichtung nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,
10 daß zusätzlich eine Leitung (41) zu einem Behälter
(50) und eine Rückleitung (43) zur Begasungsstufe
(10) vorgesehen ist.
19. Vorrichtung nach Anspruch 17 oder 18,
15 dadurch gekennzeichnet,
daß die Begasungsstufe (10) ein Rührkessel ist.
20. Vorrichtung nach Anspruch 17 bis 19,
dadurch gekennzeichnet,
20 daß in der Elektrodialysestufe (40) Ionenaustauscher-
oder bipolare Membranen eingesetzt werden.
21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 17 bis 20,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß parallel zur Elektrodialysestufe (40) eine Zweig-
leitung (60) vorgesehen ist.

30

35

1/3

Fig.1



2/3

Fig.2

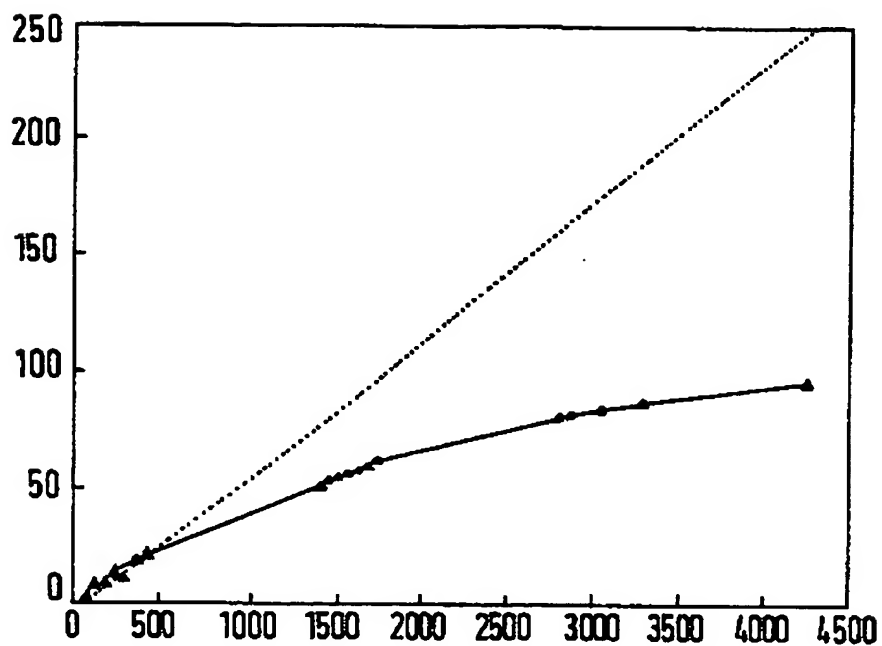
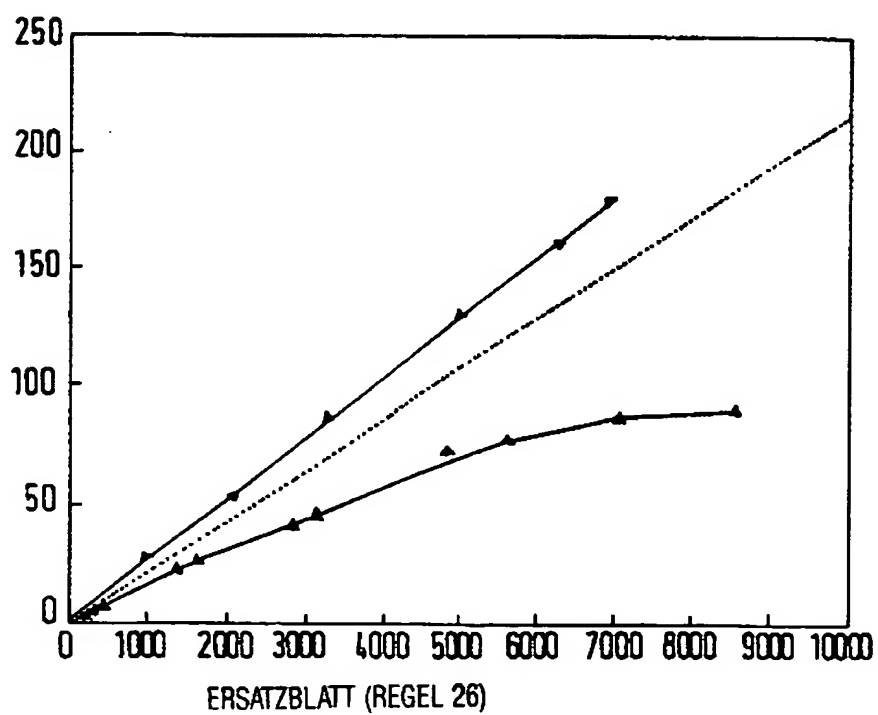
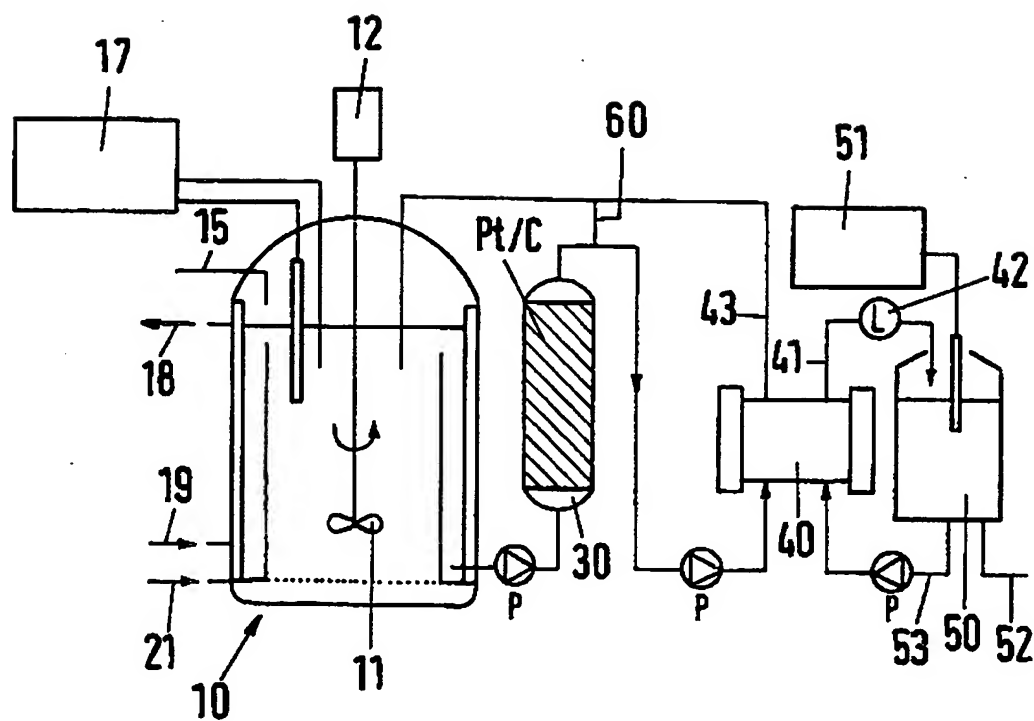


Fig.3



3/3

Fig.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/00695

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C07C59/105 C07C51/235 C07C51/215

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C07C C07H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 040 709 (MERCK PATENT GESELLSCHAFT) 2 December 1981 cited in the application see claims 1,2,4 ---	1,2
Y	EP,A,0 206 054 (HOECHST A.G.) 30 December 1986 see page 5, line 21 - line 25 see claim 1 ---	1,2
Y	EP,A,0 326 673 (HULS A.G.) 9 August 1989 cited in the application see claims 1-5 --- -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

B earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 June 1994

Date of mailing of the international search report

15. 06. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Klag, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter- national Application No
PCT/EP 94/00695

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 184 (C-294)(1907) 30 July 1985 & JP,A,60 054 338 (MITSUI TOATSU KAGAKU K.K.) 28 March 1985 see abstract	1
A	--- EP,A,0 186 836 (BASF A.G.) 9 July 1986 see page 2, line 17 - line 27 see claims 1,7 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/00695

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0040709	02-12-81	DE-A- 3020104	03-12-81
		JP-B- 1032834	10-07-89
		JP-C- 1550942	23-03-90
		JP-A- 57024396	08-02-82
		US-A- 4375393	01-03-83
EP-A-0206054	30-12-86	DE-A- 3522032	02-01-87
		CA-A- 1268187	24-04-90
		JP-A- 61293948	24-12-86
		US-A- 4976893	11-12-90
EP-A-0326673	09-08-89	DE-A- 3803465	17-08-89
		JP-A- 1226896	11-09-89
EP-A-0186836	09-07-86	DE-A- 3446695	26-06-86
		DE-A- 3564076	08-09-88
		JP-A- 61149209	07-07-86
		US-A- 4802965	07-02-89

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00695

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C07C59/105 C07C51/235 C07C51/215

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 C07C C07H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 040 709 (MERCK PATENT GESELLSCHAFT) 2. Dezember 1981 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2,4 ---	1,2
Y	EP,A,0 206 054 (HOECHST A.G.) 30. Dezember 1986 siehe Seite 5, Zeile 21 - Zeile 25 siehe Anspruch 1 ---	1,2
Y	EP,A,0 326 673 (HOLS A.G.) 9. August 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-5 ---	1
-/--		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Juni 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15. 06. 94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klag, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00695

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 184 (C-294)(1907) 30. Juli 1985 & JP,A,60 054 338 (MITSUI TOATSU KAGAKU K.K.) 28. März 1985 siehe Zusammenfassung ---	1
A	EP,A,0 186 836 (BASF A.G.) 9. Juli 1986 siehe Seite 2, Zeile 17 - Zeile 27 siehe Ansprüche 1,7 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00695

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0040709	02-12-81	DE-A- 3020104	03-12-81
		JP-B- 1032834	10-07-89
		JP-C- 1550942	23-03-90
		JP-A- 57024396	08-02-82
		US-A- 4375393	01-03-83
EP-A-0206054	30-12-86	DE-A- 3522032	02-01-87
		CA-A- 1268187	24-04-90
		JP-A- 61293948	24-12-86
		US-A- 4976893	11-12-90
EP-A-0326673	09-08-89	DE-A- 3803465	17-08-89
		JP-A- 1226896	11-09-89
EP-A-0186836	09-07-86	DE-A- 3446695	26-06-86
		DE-A- 3564076	08-09-88
		JP-A- 61149209	07-07-86
		US-A- 4802965	07-02-89